

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/42, C08G 85/00, A61L 15/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42496
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01065 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Februar 1999 (18.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 07 504.9 21. Februar 1998 (21.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niedernhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, D-65812 Bad Soden (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: CROSS-LINKED POLYMERS CAPABLE OF SWELLING			
(54) Bezeichnung: VERNETZTE QUELLFÄHIGE POLYMERE			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for surface cross-linking particles of superabsorbent polymers, characterized by the use of compounds of formula (1) as cross-linking agents, where R and R' independently of each other are hydrogen or C ₁ -C ₆ alkyl.		$ \begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{C} & \text{O} & \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{RHC} & \text{O} & \text{Si} \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{O} & \end{array} \begin{array}{ccc} & \text{O} & \text{CHR}' \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{O} & \text{CH}_2 \end{array} \quad (1) $	
(57) Zusammenfassung			
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenvernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel (1) als Vernetzer, worin R und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C ₁ -C ₆ -Alkyl bedeuten.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Vernetzte quellfähige Polymere

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Diglykolsilikaten als Vernetzer bei der Herstellung Carboxylgruppen enthaltender Hydrogele mit verbesserten Eigenschaften, sowie die Verwendung der so hergestellten Hydrogele als sog. Superabsorber zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte, Carboxylgruppen enthaltende Polymere, welche in der Lage sind unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen wäßrige Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut aufzunehmen und die absorbierten Flüssigkeitsmengen unter einem bestimmten Druck zurück zu halten. Sie werden auch als superabsorbierende Polymere oder SAP bezeichnet.

Die Herstellung und Verwendung derartiger zur Hydrogelbildung befähigter Polymerer ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben, wie z.B. EP-A-0 316 792, EP-A-0 400 283, EP-A-0 343 427, EP-A-0 205 674 und DE-A-44 18 818.

Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck besitzen, hat es sich als notwendig erwiesen die Polymerisatpartikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung zu unterwerfen. Die höhere Vernetzung nahe der Oberfläche von Partikeln aus superabsorbierenden Polymeren (SAP) ist zum Beispiel in US-A-4 734 478 und US-A-4 666 983 beschrieben. Dabei werden bevorzugt Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymeren an der Oberfläche des Partikels kovalente Bindungen ausbilden können. Dies lehrt beispielsweise EP-A-0 349 240.

Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloepoxiverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet werden.

Die bisher bekannten Systeme zur Oberflächennachvernetzung lassen sich in vier Gruppen mit unterschiedlichem Wirkmechanismus einteilen:

1. Reaktive, ringöffnende Verbindungen;
2. bifunktionelle, kondensationsaktive Verbindungen;

3. Vernetzung durch polyvalente Metallionen; und
 4. reaktive Vernetzung durch eine Dehydratationsreaktion.
- 5 Ein typisches Beispiel für eine Vernetzung mit einer reaktiven, ringöffnenden Verbindung lehrt EP-A-0 317 106 durch die Verwendung von Polyglycidylethern, wie z.B. Ethylenglykoldiglycidylether und die EP-A-0 618 005 mit der Verwendung von Polyazetidiniumsalzen. Nach DE-A-4 020 780 wird eine verbesserte Absorption unter Druck
- 10 durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylencarbonat erreicht.

US-A-4 666 983 lehrt die Verwendung von Diisocyanaten und Polyisocyanaten als mögliche Verbindungen zur Nachvernetzung von SAP-

15 Oberflächen. Durch die Reaktion mit Hydroxylgruppen entstehen dabei Carbamatstrukturen.

Eine weitere Möglichkeit der Vernetzung besteht in der Ausbildung von ionischen an Stelle von kovalenten Vernetzungspunkten. Gemäß

20 EP-A-0 372 981 sind mehrwertige Metallionen wie z.B. Aluminium zur ionischen Vernetzung der Carboxylfunktionen geeignet.

WO-A-94/09043 beschreibt die Verwendung von Polyhydroxyverbindungen, insbesondere organische Polyhydroxyverbindungen wie

25 z.B. Diethylenglykol oder Trimethylolpropan bei erhöhter Temperatur unter Esterbildung.

EP-A-0 610 013 beschreibt organische Ester von Carboxylverbindungen eines polyfunktionellen organischen Alkohols, wobei

30 auch eine nur teilweise Veresterung der Hydroxylgruppen beschrieben ist. Die Ester können dabei auch in einer Mischung mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel auf die SAP-Oberfläche aufgebracht werden.

35 EP-A-0 644 207 beschreibt die Oberflächenvernetzung von (durch Verwendung eines Blähmittels) porösem SAP mit Polyhydroxyverbindungen. Die Vernetzungsreaktion ist allerdings völlig analog zu WO-A-94/09043, der Unterschied liegt ausschließlich im Grundpolymer vor der Oberflächennachvernetzung.

40 EP-A-0 509 708 lehrt die Verwendung von Mischungen einer Polyhydroxyverbindung mit einem Tensid, charakterisiert durch einen HLB-Wert zwischen 3 und 10. Das Tensid trägt dabei nicht zur Reaktion bei sondern erleichtert die Verteilung der Polyhydroxy-

45 komponente auf der Oberfläche.

Eine Vernetzung mit bestimmten polyfunktionellen organischen Alkoholen wird ebenfalls von EP-A-0 450 924 offenbart.

- Wie bereits in EP-A-0 610 013 dargelegt wurde, haben die Verfahren gemäß den Punkten 1-3 einige Nachteile. Die aus diesen Gruppen ausgewählten Vernetzungsmittel zeigen eine sehr hohe Reaktivität und sie reagieren dabei unmittelbar beim Aufbringen auf das zu vernetzende Polymer. Diese hohe Reaktivität ist für eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche sehr nachteilig.
- 10 Dieser Nachteil kann durch eine erhöhte Mischzeit nicht ausgeglichen werden. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind aufgrund dieser mangelnden Verteilung auf der Oberfläche nicht optimal.
- 15 Die Vernetzung nur mit ionischen Gruppen ist sehr schwierig, da im Laufe der Anwendung eine Diffusion der mehrwertigen Ionen in die SAP-Partikel beginnt und somit an Stelle einer Oberflächenvernetzung eine stärkere Gelvernetzung erreicht wird, die keinerlei vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften besitzt.
- 20 Im Gegensatz hierzu führt die Verwendung von organischen Alkoholen oder deren Estern zur dehydratisierenden Vernetzung nach Punkt 4 nicht zu diesen Nachteilen. Aufgrund der gegenüber den Polyglycidylethern verringerten Reaktivität ist eine gleichmäßige
- 25 Verteilung in einer Mischzeit auf der Oberfläche des SAP möglich. Dadurch kann eine gleichmäßige Oberflächennachvernetzung erfolgen, wobei man über die Mischzeit und die Lösungsbedingungen auch die Eindringtiefe in das SAP-Korn steuern kann.
- 30 Die Verwendung von Alkylencarbonaten oder wenig reaktiven Polyolen hat allerdings den Nachteil, daß man bei sehr hohen Temperaturen vernetzen muß, um eine ausreichende Reaktivität zu erhalten. Bei solch hohen Temperaturen kann man eine thermische Nachvernetzung der gesamten Polymeren feststellen, wobei die
- 35 Zentrifugenretention nachteilig beeinflußt wird. Die hohen Temperaturen können weiterhin zu einer unerwünschten thermischen Zersetzung des Produktes führen, welches zu einer Verfärbung des Produktes führt.
- 40 Ein Verfahren zur Vernetzung der Oberfläche eines superabsorbierenden Polymeren durch eine Silankopplungsreaktion z.B. mit gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilanen lehrt die EP-A-0 195 406. Dabei werden Verbindungen der allgemeinen Formel

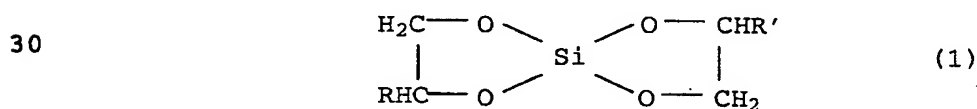
offenbart, wobei X eine Gruppe ist, die mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen reagieren kann, Y eine hydrolysierbare Gruppe darstellt und $m = 0, 1$ oder 2 ist.

- 5 Die primäre Bindung erfolgt durch die reaktive Gruppe X, wobei die hydrolysierbare Gruppe in Anwesenheit von Wasser zur Silanolgruppe umgesetzt wird, die ihrerseits in einem weiteren Schritt durch eine Dehydratation eine Si-O-Si Bindung formen kann. Es werden allerdings keine Verbindungen offenbart, die nur
10 aus hydrolysierbaren Gruppen bestehen.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Oberflächenvernetzung bereitzustellen, durch das Hydrogele mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Gelstärke und Wasserrück-
15 haltevermögen erhalten werden. Dabei sollen die Vernetzer über eine mittlere Reaktivität verfügen, die eine Verteilung des verwendeten Systems auf der Oberfläche erlaubt, ohne den Nachteil zu besitzen, erst bei sehr hohen Temperaturen zu vernetzen.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einer Oberflächenvernetzung mit Diglykolsilikaten superabsorbierende Polymere mit den geforderten Eigenschaften erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Oberflächen-
25 vernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Vernetzer



- worin R und R' unabhängig voneinander oder gleich sind und Was-
35 serstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten. In Formel (1) haben R und R' vorzugsweise die gleiche Bedeutung und stehen insbesondere jeweils für H oder CH_3 .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wasserqueillbare Hydro-
40 gele auf Basis (co)polymerisierter, hydrophiler Monomere oder auf Basis natürlicher hydrophiler Polymere, eine Mischung dieser beiden Polymere oder ein Copolymeres, in dem Carboxylgruppen enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Verbindung der Formel 1 oberflächlich vernetzt wurden.

Die Vernetzungsreaktion erfolgt im allgemeinen durch eine Umesterung im Bereich höherer Temperaturen. Die Vernetzungsreaktion kann durch einen Katalysator beschleunigt werden, wodurch sie bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann.
5 Temperaturen von 120 bis 220°C sind für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt.

Die Vernetzung erfolgt dabei vorzugsweise durch Umesterung der Verbindungen der Formel 1 unter Ringöffnung mit den reaktiven
10 Carboxylgruppen der Monomeren bzw. der (Co)polymeren.

Die Verbindungen der Formel 1 werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, bzw. das Gesamtpolymergewicht eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in
15 Form wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischungen verwendet.

Geeignete, mit Verbindungen der Formel 1 zu erfindungsgemäßen Hydrogelen vernetzbare natürliche Polymere können sowohl in
20 unveredelter als auch in veredelter Form eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind insbesondere Carboxymethylpolysaccharide, wie zum Beispiel Carboxymethylhydroxypropyl-Guar, Carboxymethylstärke und Alginat.

25

Als copolymerisierbare hydrophile Monomere kommen insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und -phosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäurehalbester, deren Salze, Acrylamid, N-Vinylamide,
30 Vinylacetat oder Gemische davon in Frage. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Acrylsäure und deren Salzen, z.B. Na-, K- und/oder Ammoniumacrylat.

Die Polymerisation kann durch jede bekannte Reaktion durchgeführt
35 werden, bevorzugt ist eine radikalische Polymerisation in homogener Phase, z.B. in wäßriger Lösung, eine sog. Gelpolymerisation. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der erfindungsgemäßen Hydrogele bietet die Fällungspolymerisation aus organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel aus Alkoholen, bevorzugt tert.-Butanol
40 oder Kohlenwasserstoffen, wie Hexan oder Cyclohexan oder die Suspensions-, Dispersions-, Emulsions- oder Mikroemulsionspolymerisation, aber auch die ionische Polymerisation.

Die radikalische Polymerisation kann durch Radikalbildner wie zum
45 Beispiel organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbindungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

$H_2S_2O_8$, H_2O_2 oder Azodiisobutyronitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren.

Die Polymerisation kann auch durch energiereiche Strahlung aus-
5 gelöst werden.

Die Verbindungen der Formel 1 können zur Vernetzung während der Polymerisationsreaktion genutzt werden und/oder erst nach der Polymerisationsreaktion zur nachträglichen Vernetzung des Poly-
10 meren. Wird die Verbindung der Formel 1 erst einem unvernetzten Prä(Co)polymeren zugegeben, so geschieht dies in der Regel vor der Trocknung durch homogenes Vermischen, beispielsweise durch Verkneten eines wäßrigen Polymergels in einem Knetter. Auch Auf-
15 sprühen aus verdünnter Lösung auf ein Polymerpulver oder ein Polymergranulat ist möglich. In diesem Fall kann durch geeignete Wahl des Lösungsmittelsystems eine gezielte Vernetzung der Polymere in der Nähe der Partikeloberfläche durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Hydrogele eignen sich in hervorragender
20 Weise als Absorbentien für wäßrige Flüssigkeiten, zur Formulierung kosmetischer Zubereitung, als Verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden, faserigen Flächengebilden, als polymere Additive für wässrige Bohrspülungen und Zement-
25 tadditive bei der Erdölgewinnung, sowie zur Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) zum Einsatz in Hygieneartikeln wie beispielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden eignen sich insbesondere erfindungs-
30 gemäße Hydrogele auf Basis von Acrylsäure, wobei diese teilweise als Alkali- oder Ammoniumsalz vorliegen kann. Die Neutralisation kann dabei sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen. Die hydrophilen Monomeren werden zur Herstellung von SAP, vorzugsweise in Gegenwart von üblichen Vernetzern polymerisiert,
35 die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Triallylamin, 1,4-Butandiolldiacrylat, Pentaerythrittrialkylether und/oder Tetraalkyloxyethan.

40 Auch erfindungsgemäße Hydrogele auf Basis von Carboxylgruppen enthaltenden Polysacchariden eignen sich zum Einsatz als SAP in hervorragender Weise.

Durch Nachvernetzung, insbesondere an der Oberfläche mit
45 Verbindungen der Formel 1 von bereits vorvernetzten Polymeren, die für den Einsatz als SAP vorgesehen sind, kann deren Wirksam-

keit hinsichtlich Absorption unter Druck wesentlich verbessert werden.

Durch den Zusatz saurer Katalysatoren kann die Vernetzungsreaktion beschleunigt und/oder die Reaktionstemperatur abgesenkt werden.

Verbindungen, welche sich im erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysatoren eignen sind anorganische Oxosäuren, deren saure Salze und Anhydride, Ester oder Teilester, wie z B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure, Polyphosphate, Polyborate, Polyphosphonate, Phosphonsäureanhydride, sowie Hydrogensulfate, Hydrogenphosphate. Ebenfalls geeignet sind Säuren der allgemeinen Formel HX wobei X ein Halogen sein kann, sowie alle bekannten Lewissäuren, wie z.B. BF_3 -Ätherat oder Sulfonsäuren, insbesondere organische Sulfonsäure, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Besonders geeignet sind Hydrogenphosphate, Borsäure und deren Anhydride, Ester oder Teilester, sowie p-Toluolsulfonsäure und BF_3 -ätherat. Vorzugsweise werden 0,05 bis 3 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die Masse des Polymeren, zugesetzt.

Testmethoden

Zur Charakterisierung superabsorbierender Polymere werden bestimmte Testmethoden benutzt, dazu gehört die Messung der extrahierbaren Anteile nach n Stunden und die Absorption von 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung mit und ohne Gewichtsbelastung.

1. Extrahierbare Anteile, n Stunden ($n = 1-16$)

1 g SAP wird in 200 ml 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung gelöst und mit einem Magnetrührer für n ($n = 1-16$) Stunden gerührt. Die überstehende Lösung wird filtriert und die Polyacrylsäure bzw. das Polyacrylat wird titriert. Die pH-Elektrode für die Titration wird bei pH 2, 7 und 10 kalibriert. Es wird zunächst mit ungefähr 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert 10 titriert. Die verbrauchte Menge NaOH bezeichnet man als V_a (in ml), die Normalität der Base mit N_a (n meq/ml). Die so titrierte Lösung wird dann auf pH 2,7 mit ungefähr 0,1 N HCl eingestellt. Die verbrauchte Menge HCl bezeichnet man als V_b , die Normalität der Säure mit N_b (in meq/ml).

Dieselbe Prozedur wird mit 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung wiederholt, um den Blindwert der Titration zu ermitteln. Dabei bezeichnet V_{ab} die benötigte Menge Base, V_{bb} die benötigte Menge Säure zur Titration der reinen Salzlösung.

Die extrahierbaren Anteile berechnen sich gemäß:

$$E = ([W_a + W_b] + 100) / W$$

wobei W die Gesamtmasse der Superabsorberprobe darstellt und

$$W_a = (V_a - V_{ab}) \cdot N_a \cdot E_a \cdot D$$

$$5 \quad W_b = (M_b \cdot E_b \cdot D)$$

$$M_b = M_t - M_a$$

$$M_t = (V_b - V_{bb}) \cdot N_b \text{ ist und}$$

E_a die Äquivalentmasse eines unneutralisierten Monomer in der Polymerkette (72 Dalton)

10 E_b die Äquivalentmasse eines neutralisierten Monomer in der Polymerkette (94 Dalton)

D = Verdünnungsfaktor = 4.

2. Zentrifugenretention (CRC)

15

Bei dieser Methode wird die freie Wasseraufnahme des SAP nach der Teebeutelmethode gemessen. Es werden ca. 0,2 g SAP in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in eine 0,9 Gew.-% NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Zen-

20 trifuge 5 Minuten mit einer Zentrifugalkraft von 250 · G geschleudert. Ein Teebeutel ohne SAP bestimmt den Blindwert der Messung:

$$25 \quad \text{Retention CRC (g/g)} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage}}{\text{Einwaage}}$$

3. Absorption unter Druck (20, 40, 60 g/cm²)

30 Bei der Absorption unter Druck werden 0,9 g SAP gleichmäßig auf dem Boden eines Plexiglaszylinders verteilt. Der Zylinder hat eine Höhe von 50 mm und einen Innendurchmesser von 60 mm. Auf dem Boden des Zylinders befindet sich ein Drahtgitter mit 36 µm Maschenweite (400 mesh). Über den Superabsorber wird eine Abdeck-

35 platte gelegt und die Probe mit einem entsprechenden Gewicht (20, 40, 60 g/cm²) belastet. Danach erlaubt man dem Superabsorber für 60 Minuten unter der entsprechenden Druckbelastung zu quellen.

Die AUL (Absorbency under Load) unter einer Druckbelastung be-

40 rechnet sich gemäß:

$$AUL(g/g) = [(W_b - W_a) / W_s]$$

wobei W_a die Masse der Apparatur,

45 W_b die Masse der Apparatur nach Wasseraufnahme durch den SAP, und W_s die Masse der SAP ist.

4. Gelstärke

Der Schermodul wird mit Hilfe eines Carri-Med controlled stress rheometer gemessen. Zur Messung wird eine 6 cm Platte-Platte Geometrie verwendet. Zur Bestimmung des Schermoduls läßt man 2,5 g SAP in 100 g 0,9 Gew.-% NaCl für 24 Stunden anquellen und mißt anschließend das Schermodul in Abhängigkeit der Frequenz. Der Wert bei 10 Hz wird als Speichermodul angegeben.

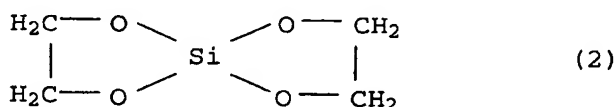
- 10 In den Beispielen 1 und 2 wird die Verwendung der Verbindung mit der Formel 1, in der $R=R'=H$ bzw. CH_3 bedeuten, als Vernetzer während der Polymerisationsreaktion beschrieben.

Beispiel 1

15

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 4780 g entsalztes Wasser vorgelegt, 1696 g Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam 1994 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wird, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. $5-3^{\circ}C$ abkühlt. Es werden nun 6 g der Verbindung 2

25



- und 10 g eines Natrium-Diisooctylsulfosuccinates ([®]Rewopol V 2133 der Firma REWO, Steinau), sowie 2,5 g N,N'-Methylenbisacrylamid zugegeben. Bei einer Temperatur von $4^{\circ}C$ werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. $89^{\circ}C$ ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei 40 Temperaturen über $150^{\circ}C$ getrocknet und gemahlen.

Das so erzeugte Produkt wurde in herkömmlicher Weise in eine Babywindel eingearbeitet und zeichnete sich hier durch eine besonders gute Flüssigkeitsretention aus.

45

Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur werden jetzt 6,0 g der Verbindung 3 (= Verbindung 1, wobei $R=R'=CH_3$ ist), verwendet. Auch
5 das hier resultierende Produkt ist hervorragend für den Einsatz in Babywindeln geeignet und zeichnet sich durch gute Flüssigkeitsretention und Verteilung aus.

Beispiel 3

10

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 1287 g auf 15°C abgekühltes entsalztes Wasser vorgelegt und 255 g Acrylsäure sowie 1,28 g Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomer-
15 lösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O_2 werden 7,7 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben. Nach weiterem N_2 -Einleiten und bei einem O_2 -Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer %igen
20 H_2O_2 -Lösung zugegeben und schließlich werden bei einem O_2 -Gehalt von 1,0 ppm 6,4 g einer 0,1 %igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 400 g des zerkleinerten
25 Gels werden mit 56,5 g Natronlauge (50 %ig) versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durchgeknetet, mit 25 g einer 1 %igen Lösung der Verbindung 2 versetzt, wiederum zweimal verknetet, anschließend bei Temperaturen über 150°C in dünner Schicht getrocknet, gemahlen und gesiebt.

30

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u.a. gekennzeichnet durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen mit NaCl 0,9 %:

Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) 2,1 %,

35 Absorption unter Druck (20 g/cm²) = AUL 20 = 29,9 g/g.

Beispiel 4a

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2574 g auf 15°C abgekühltes entsalztes Wasser vorgelegt und 510 g Acrylsäure sowie 1,52 g Triallylamin darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O_2 werden 7,7 g einer
40 10 %igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben, nach weiterem N_2 -Einleiten und einem O_2 -Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer 1 %igen H_2O_2 -Lösung zuge-

geben und schließlich bei einem O₂-Gehalt von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1 %igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. Nach Trocknung dieses Gels erhält man das Vergleichsprodukt der Tabelle I (Gel 4a).

Beispiel 4 b

- 10 Zu 300 g eines zerkleinerten, zu 73 Mol-% neutralisierten 30 %igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,26 g einer Verbindung 1, in der $R=R'=CH_3$ bedeutet, gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3 % getrocknet, gemahlen und gesiebt. Das so gewonnene Gel wird nach Oberflächennachvernetzung als Beispiel 4b bezeichnet.

Die folgenden Beispiele zeigen den erfindungsgemäßen Effekt der Oberflächennachvernetzung für ein partikuläres System mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen.

Die Erhöhung der Absorption unter Druckbelastung wird in Tabelle I dokumentiert.

25 Beispiel 5

- Zu 300 g eines zerkleinerten, zu 73 Mol-% neutralisierten 30 %igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,51 g der Verbindung 3 (= Verbindung 1 mit $R=R'=CH_3$), gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3 % getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Beispiel 6

- 35 Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30 %igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,39 g der Verbindung 2, gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3 % getrocknet, gemahlen und gesiebt.

40

Beispiel 7

- Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30 %igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 0,76 g der Verbindung 2, gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zer-

kleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3 % getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Beispiel 8

5 Zu 300 g eines zerkleinerten zu 73 Mol-% neutralisierten 30 %igen Polymergels aus Beispiel 4a werden 1,2 g der Verbindung 2, gelöst in 40 ml Methanol zugegeben, homogen verknetet, zerkleinert, bei 180°C bis zu einer Restfeuchte von 3 % getrocknet,
10 gemahlen und gesiebt.

Die erhaltenen Produkte der Beispiele 4 bis 8 sind durch folgende in Tabelle I zusammengefaßten Daten gekennzeichnet:

15 Tabelle I

20		Extrahierbare Anteile 16 h-Wert (%)	Absorption unter Druck (20 g/cm ²) (g/g)	Gelstärke*) (Pa)
25	Ausgangspolymer unbehandelt, hergestellt nach Beispiel 4a (Vergleichsbeispiel)	9,8	18,4	510
30	Erfindungsgemäße Beispiele:			
	4b	5,8	26,1	608
	5	4,6	31,9	3210
	6	4,3	33,1	3100
	7	3,1	32,0	3500
35	8	3,7	34,6	3680

Beispiel 9

Auf 45°C aufgewärmte handelsübliche, teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure für den Einsatz als Superabsorber in Babywindeln,
40 wird 0,2 Gew.-% der Verbindung 2 (= allgemeine Formel 1 mit R=R'=H), als 10 %ige Lösung in einem PETERSON & KELLY-Mischer aufgedüst und 20 Min. bei 185°C gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle II aufgeführten, im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserten Werte gefunden:

45

Tabelle II

5		Ver- bindung 2 Gew.-%	Extrahier- bare Anteile 16 h-Werte (%)	Absorption unter Druck (60 g/cm ²) (g/g)	CRC (g/g)
	eingesetztes Ausgangsmaterial	-	7,1	14,3	45
10	Beispiel 9	0,2	3,5	26,2	30

Beispiel 10

100 g hochmolekulare, unvernetzte Polyacrylsäure (Molmasse $M_w \geq 1$ Million) mit einem Neutralisationsgrad 53 Mol-%, in Form
 15 eines zerkleinerten Gels, hergestellt analog Beispiel 4, jedoch ohne Vernetzer wird mit 120 g Carboxymethylguar sowie 100 g 0,15 % Lösung der Verbindung 2 (Formel 1 mit R und R'=H), homogen verknetet, zerkleinert, im Luftstrom bei 180°C 15 Min. getrocknet, gemahlen und gesiebt. Man erhält ein wasserquellbares Produkt mit
 20 einem Wasserabsorptionsvermögen vom mehrfachen des Eigengewichts.

In den Beispielen 11 bis 15 wird die Herstellung von wasserquellbaren Produkten mit gutem Absorptionsvermögen durch Vernetzung von Polymeren verschiedenen Ursprungs mit erfindungsgemässen
 25 Verbindungen beschrieben, was so geschieht, daß Mischungen aus Polyacrylaten und Carboxymethylpolysacchariden bzw. Alginaten in Wasser angeteigt, mit Verbindungen der Formel 1 versetzt, homogen verknetet, im Luftstrom bei 180°C getrocknet, gemahlen und gesiebt werden.

Beispiel 11

50 Gew.-Tl. Carboxymethylcellulose, 50 Gew.-Tl. vernetztes Polyacrylat, hergestellt nach Beispiel 4a, 0,6 Gew.-Tl. einer Ver-
 35 bindung der Formel 1 mit R und R'=CH₃.

Beispiel 12

30 Gew.-Tl. Carboxymethylcellulose, 70 Gew.-Tl. vernetztes Polyacrylat, hergestellt nach Beispiel 4a, 0,35 Gew.-Tl. einer Ver-
 40 bindung der Formel 1 mit R und R'=H.

Beispiel 13

45 Gew.-Tl. Carboxymethylstärke, 55 Gew.-Tl. vernetztes Polyacrylat, hergestellt nach Beispiel 4a, 0,56 Gew.-Tl. einer Verbindung der Formel 1, in der R, R' = H bedeuten.

Beispiel 14

65 Gew.-Tl. Alginat, 45 Gew.-Tl. vernetztes Polyacrylat, hergestellt nach Beispiel 4a, 1,8 Gew.-Tl. einer Verbindung der Formel 1, in der R, R' für CH₃ stehen.

Beispiel 15

20 Gew.-Tl. Carboxymethylcellulose, 20 Gew.-Tl. Carboxymethylstärke, 60 Gew.-Tl. vernetztes Polyacrylat hergestellt nach Beispiel 4a, 1,4 Gew.-Tl. einer Verbindung der Formel 1, in der R = R' = H.

20 Beispiele 16 - 27

Auf 30°C bis 60°C vorgewärmte handelsübliche, teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure für den Einsatz als Superabsorber in Hygieneprodukten werden Verbindungen der Formel 1 als 10 %ige wäßrige, oder wäßrig alkoholische Lösungen in einem Mischaggregat zugesetzt und bei 130°C - 200°C behandelt. In den Beispielen 22 bis 26 wurden Mischungen der Verbindungen der Formel 1 eingesetzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle III aufgeführten, im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserte Werte gefunden.

35

40

45

Tabelle III

	Verbindung 1 Gew.-%		Extrahierbare Anteile 16 h-Wert (%)	Absorption unter Druck (60 g/cm ²) (g/g)	CRC
	R, R' = H	R, R' = CH ₃			
eingesetztes Ausgangsmaterial	-	-	7,8	13,6	49
Beispiel 16	0,3		3,2	27,1	29
Beispiel 17		0,2	3,1	27,6	30
Beispiel 18		0,25	3,0	27,6	28
Beispiel 19		0,3	3,0	28,9	26
Beispiel 20	0,6		2,1	29,3	24
Beispiel 21	1,5		2,0	20,0	18
Beispiel 22	0,1	0,1	3,6	26,7	33
Beispiel 23	0,2	0,2	2,8	27,5	30
Beispiel 24	0,3	0,4	2,5	30,3	29
Beispiel 25	0,5	0,5	2,1	29,9	28
Beispiel 26	1,0	1,0	2,2	33,1	25
Beispiel 27	0,25		3,5	26,2	32

Beispiele 28 bis 32

Auf handelsübliche teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure
5 für den Einsatz als Superabsorber, werden Verbindungen der allgemeinen Formel 1 als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Mischungen unter Zusatz von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf Polymer saurer Katalysatoren zugegeben und bei 120°C bis 180°C behandelt. Nach
10 Abkühlen auf Raumtemperatur wurden folgende in Tabelle IV aufgeführten im Vergleich zum Ausgangsprodukt verbesserten Werte gefunden.

15

20

25

30

35

40

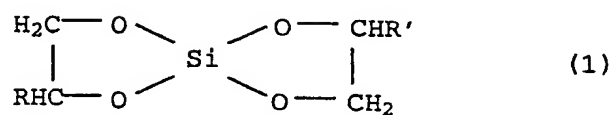
45

Tabelle IV

	Verbindung 1 Gew.-%		Katalysator	Reaktions- temp.	Absorption unter Druck (60 g/cm ²)	CRC
	R, R' = H	R, R' = CH ₃				
eingesetztes Ausgangsmaterial	-	-			(g/g)	(g/g)
Beispiel 28	0,2		NaH ₂ PO ₄	160	13,6	49
Beispiel 29	0,6		H ₃ PO ₄	140	26,8	30
Beispiel 30		0,3	H ₃ BO ₃	140	28,4	26
Beispiel 31		0,8	p-Toluol- sulfonsäure	165	27,1	28
Beispiel 32	0,2	0,2	BF ₃ -ätherat	140	28,6	25,5
				130	26,0	32

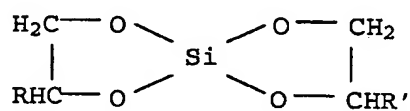
Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen genannten Verbindungen

5



10 umfassen auch die Stereoisomere, beispielsweise solche der Formel

15



20

25

30

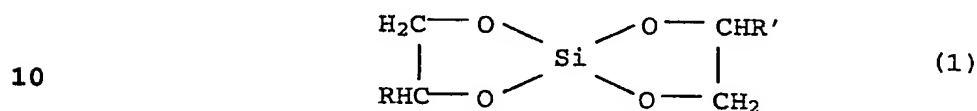
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenvernetzung von Partikeln superabsorbierender Polymere, gekennzeichnet durch die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Vernetzer



worin R und R' unabhängig voneinander oder gleich sind und Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem superabsorbierenden Polymeren um ein Polyacrylat, ein Carboxymethylpolysaccharid oder eine Mischung aus Polyacrylaten und Carboxymethylpolysacchariden handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung an der Oberfläche der Polymerpartikel erfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung im Temperaturbereich von 120°C - 220°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung unter Zusatz saurer Katalysatoren durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormenge 0,05 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Polymer beträgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel 1 in Form wäßriger Mischungen aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel 1 als wäßrig-alkoholische Mischungen aufgebracht werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Polyacrylate in fester Form als Pulver oder Granulate vernetzt werden.
- 5 10. Oberflächenvernetzte, superabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 10 11. Verwendung der oberflächenvernetzten, superabsorbierenden Polymere nach Anspruch 10 in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 99/01065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F8/42 C08G85/00 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08G A61L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 05234 A (KAO CORPORATION) 22 February 1996 see page 8 - page 10, paragraph 2 see page 15, paragraph 3 - page 17, paragraph 1 see page 28; claims 1-16 ---	1
A	EP 0 195 406 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 24 September 1986 cited in the application see column 3, line 49 - column 4, line 31; claims 1-7 ---	1
A	US 4 148 838 A (E. R. MARTIN) 10 April 1979 see column 2, line 23 - line 33 see column 4, line 57 - line 64 see column 7, line 3 - line 22; claims 1-5 ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 1999

Date of mailing of the international search report

22/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internr al Application No

PCT/EP 99/01065

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 317 106 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24 May 1989 cited in the application see page 3, line 17 - line 55 see page 4, line 27 - line 47; claims 1-10 -----	1
A	DE 44 18 818 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 12 January 1995 cited in the application see page 4, line 44 - line 66; claims 1-19 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01065

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9605234	A	22-02-1996	JP 8053550 A	27-02-1996
			JP 8176311 A	09-07-1996
			DE 69505398 D	19-11-1998
			DE 69505398 T	11-03-1999
			EP 0775161 A	28-05-1997
			ES 2123278 T	01-01-1999
			US 5883158 A	16-03-1999
EP 195406	A	24-09-1986	JP 1888929 C	07-12-1994
			JP 6017394 B	09-03-1994
			JP 61211305 A	19-09-1986
			JP 1887223 C	22-11-1994
			JP 6017395 B	09-03-1994
			JP 61264006 A	21-11-1986
			DE 3682088 A	28-11-1991
			US 4755560 A	05-07-1988
US 4148838	A	10-04-1979	NONE	
EP 317106	A	24-05-1989	CN 1035305 A	06-09-1989
			DE 3878533 A	25-03-1993
			JP 1207327 A	21-08-1989
			JP 1862155 C	08-08-1994
			KR 9404534 B	25-05-1994
DE 4418818	A	12-01-1995	AT 157674 T	15-09-1997
			AU 683291 B	06-11-1997
			AU 7383894 A	06-02-1995
			BR 9406938 A	10-09-1996
			CA 2166779 A	19-01-1995
			DE 59403981 D	09-10-1997
			WO 9502002 A	19-01-1995
			EP 0707603 A	24-04-1996
			ES 2087840 T	01-08-1996
			FI 960083 A	08-01-1996
			GR 96300041 T	31-08-1996
			HU 74317 A, B	30-12-1996
			IL 110134 A	15-07-1998
			JP 2849617 B	20-01-1999
			JP 8509521 T	08-10-1996
			US 5712316 A	27-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/EP 99/01065

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F8/42 C08G85/00 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08F C08G A61L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 05234 A (KAO CORPORATION) 22. Februar 1996 siehe Seite 8 - Seite 10, Absatz 2 siehe Seite 15, Absatz 3 - Seite 17, Absatz 1 siehe Seite 28; Ansprüche 1-16 ---	1
A	EP 0 195 406 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.,LTD.) 24. September 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 31; Ansprüche 1-7 --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01065

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 148 838 A (E. R. MARTIN) 10. April 1979 siehe Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 33 siehe Spalte 4, Zeile 57 - Zeile 64 siehe Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 22; Ansprüche 1-5</p>	1
A	<p>EP 0 317 106 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24. Mai 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile 55 siehe Seite 4, Zeile 27 - Zeile 47; Ansprüche 1-10</p>	1
A	<p>DE 44 18 818 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 12. Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 44 - Zeile 66; Ansprüche 1-19</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9605234 A	22-02-1996	JP 8053550 A	27-02-1996
		JP 8176311 A	09-07-1996
		DE 69505398 D	19-11-1998
		DE 69505398 T	11-03-1999
		EP 0775161 A	28-05-1997
		ES 2123278 T	01-01-1999
		US 5883158 A	16-03-1999
EP 195406 A	24-09-1986	JP 1888929 C	07-12-1994
		JP 6017394 B	09-03-1994
		JP 61211305 A	19-09-1986
		JP 1887223 C	22-11-1994
		JP 6017395 B	09-03-1994
		JP 61264006 A	21-11-1986
		DE 3682088 A	28-11-1991
		US 4755560 A	05-07-1988
US 4148838 A	10-04-1979	KEINE	
EP 317106 A	24-05-1989	CN 1035305 A	06-09-1989
		DE 3878533 A	25-03-1993
		JP 1207327 A	21-08-1989
		JP 1862155 C	08-08-1994
		KR 9404534 B	25-05-1994
DE 4418818 A	12-01-1995	AT 157674 T	15-09-1997
		AU 683291 B	06-11-1997
		AU 7383894 A	06-02-1995
		BR 9406938 A	10-09-1996
		CA 2166779 A	19-01-1995
		DE 59403981 D	09-10-1997
		WO 9502002 A	19-01-1995
		EP 0707603 A	24-04-1996
		ES 2087840 T	01-08-1996
		FI 960083 A	08-01-1996
		GR 96300041 T	31-08-1996
		HU 74317 A, B	30-12-1996
		IL 110134 A	15-07-1998
		JP 2849617 B	20-01-1999
		JP 8509521 T	08-10-1996
		US 5712316 A	27-01-1998